

Dispersif Sıvı Sıvı Mikro Ekstraksiyon Yöntemi ile İçme Sularında Alüminyumun Spektrofotometrik Tayini

Spectrophotometric Determination of Aluminum in Tap Waters with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Oymak T^{1*}

¹ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya AD., Sivas, Türkiye

Araştırma makalesi

Özet

Makale bilgisi

Alındı: 15.11.2019
Revize form alındı: 20.11.2019
Kabul: 25.11.2019
Online yayım: 17.12.2019

Anahtar Kelimeler
Spektrofotometri
Alüminyum
Dispersif Sıvı Sıvı Mikro Ekstraksiyon

Eser elementlerin düşük derişim düzeyleri ve kompleks matrisler de (kan, toprak vb.) ortam bileşenlerinin bozucu etkilerinden dolayı tayinleri oldukça zordur. Bu problemin çözümü için yaygın olarak analitin tayin basamağından önce ayırma-zenginleştirme yöntemi uygulanır. Önerilen çalışmada içme sularında Alüminyum (Al) tayini için yüzey aktif madde destekli yeni bir dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME) yöntemi geliştirilmiştir. Yöntemin zenginleştirme faktörü, gözlenebilirlik sınırı ve yüzde bağıl standart sapması sırasıyla 10, 0.023 mg/L (n=5, 3s/b), 97±1.6 olarak bulunmuştur. Yöntemin kesinlik ve doğruluğuna etki eden pH, ligant derişimi, ekstraksiyon çözeltisi ve dispersif çözeltisinin türü, hacmi ve matris iyonlarının etkisi gibi parametreler optimize edilmiştir. Yöntem içme sularına başarı ile uygulanmıştır. Önerilen yöntemin doğruluğunu sınamak için eklemeye yapılan gerçek örnekler üzerinden geri kazanım çalışması yapılmıştır.

Original article

Abstract

Article info

Received: 15.11.2019
Received in revised form: 20.11.2019
Accepted: 25.11.2019
Available online: 17.12.2019

Keywords
Spectrophotometry
Aluminum,
Dispersive liquid liquid micro extraction.

In spite of substantial technological advances in analytical field, most instruments cannot directly handle complex sample matrices yet. As a result, a sample-preparation step is commonly involved before instrumental analysis. In the proposed study, a new dispersive liquid-liquid micro extraction (DLLME) method based on surfactant was developed for the determination of Aluminum (Al) in tap water. The enrichment factor, limit of detection and relative standard deviation of the suggested method were found to be 10, 0.023 mg / L (n = 5, 3s / b), 97 ± 1.6, respectively. The affecting parameters on the optimal determination conditions such as pH, suitable extracting solvent and disperser solvent, volume of extracting solvent and disperser solvent and affects of diverse ions, were investigated. The method was successfully applied to drinking water. In order to test the accuracy of the proposed method, recovery studies were conducted on tap waters

GİRİŞ

Hızlı kentleşme, modern teknoloji ve artan enerji ihtiyacı sonucunda çevreye yayılan eser elementler canlı organizmalar için önemli olan hava, su ve toprak kirlenmesine neden olmaktadır. Çevre ve biyolojik örneklerde eser elementler tayini için Alevli Atomik Absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), Grafit Fırını Atomik Absorpsiyon spektroskopisi (GFAAS), İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve İndüktif eşleşmiş plazma optik Kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi birçok teknik kullanılır. Ancak bu teknikler kompleks matrisler de (kan, deniz suyu vb.) eser elementlerin doğrudan tayini için uygun değildir. Bundan dolayı analizden önce bir ayırma ve zenginleştirme basamağı gerekir¹.

Metal iyonları için birlikte çöktürme², sıvı-sıvı ekstraksiyon^{3,4}, katı faz ekstraksiyon^{5,6}, bulutlanma noktası ekstraksiyon⁷ gibi birçok ayırma ve zenginleştirme yöntemleri rapor edilmiştir. Bu yöntemler, zaman alıcı, karmaşık ekstraksiyon adımları içeren, fazla miktarda örnek ve çözücü gerektiren yöntemlerdir. Bu dezavantajlar organik çözücü tüketimini minimize eden, otomasyona imkân sağlayan, ekstraksiyon basamaklarını basitleştiren ve daha iyi zenginleştirme sağlayan mikroekstraksiyon yöntemlerine ilgiyi artırmıştır⁸. Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi, üçlü çözücü sistemine dayanmaktadır⁹. DLLME iki basamak içerir. İlk

basamak analiti içeren sulu faz içine ekstraksiyon ve dispersif çözeltilerinin hızlı bir şekilde eklenmesidir. Ekstraksiyon çözeltisi örnek içine enjekte edildiğinde hızla sayısız damlacık oluşmalıdır. DLLME'de ekstraksiyon karışımının % 97-99'unu oluşturan sulu çözelti içinde ekstraksiyon çözücüsünün iyi damlacıklar oluşturmasında dağıtıcı çözücü anahtar rol oynar. Ekstraksiyon çözücüsü ile sulu örnek arasında büyük yüzey alanı olduğundan dengeye çok hızlı ulaşır. Böylece ekstraksiyon zamandan bağımsız olur. Hidrofobik maddeler toplam sulu çözelti içerisinde dağılan ekstraksiyon çözeltisinde zenginleştirilir. Bu önemli bir avantajdır. İkinci basamak oluşan bulanık çözeltinin santrifüj edilmesidir. Karışım santrifüjlendiğinde küçük damlacıklar konik tüpün dibinde toplanır. Dibe toplanan alt fazdaki ekstraksiyon çözücüsü enjektörle alınarak uygun enstrümantal yöntemler ile tayin edilir¹⁰. DLLME nin ekstraksiyon verimini etkileyen parametreler: uygun ekstraksiyon çözeltisinin seçilmesi, dispersif çözücüsünün uygunluğu, ekstraksiyon ve dispersif çözeltilerinin hacimleridir. Ekstraksiyon çözeltisi olarak genellikle sudan daha yoğun çözücüler (kloroform, benzen klörür, karbontetraklorür vb) kullanılır. Dispersif çözeltisi olarak da metanol, asetonitril ve aseton yaygın olarak kullanılır¹¹⁻¹⁴.

Alüminyum yer kabuğunda oksijen ve silikondan sonra en fazla bulunan elementtir. Doğada oksitleri, fosfatları, sülfatları vb şeklinde bulunur. Bu formları çok kararlıdır. Ancak insan ya-

da hayvan metabolizmasında biyolojik bir süreçte yer almaz. Aksine alüminyumun aşırı alınması kalsiyum ve fosfat metabolizmasını negatif olarak etkiler. İskelet sistemi zarar görür Alzheimer hastalığı yaşlanma ve gençlerde amnezi ile ilişkili olduğu literatürde yer almaktadır.¹⁵⁻¹⁷

İnsan, hava, gıda, içme suları ve ilaçlar gibi çeşitli kaynaklardan alüminyuma maruz kalır. Al gıda maddelerine renk vermek, koruyucu olarak ve mayalama için eklenir¹⁶. Hatta metalik alüminyum, gıdaları pişirme ve saklama kabı olarak kullanılır. Asidik yiyecekler metalik alüminyum ile etkileşerek alüminyumu metal formundan iyonik haline Al (III) dönüştürür. Sulara ise alüminyumun bulunuşu asidik suların mineralleri çözmesi ile olur. Alüminyumun suda bulunmasının en büyük nedenleri su arıtımı işlemleri için alüminyum tuzlarının kullanılması ve beton su temasıdır. Beton, çimento ve asbest ile kaplanmış boruları yıllarca taşıdıkları su için alüminyum kaynağı olurlar. Bunlardan dolayı alüminyum tayini önemli hale gelmiştir. Eser düzeyde Al tayini için ICP-MS¹⁸⁻²⁰, ICP-OES²¹ ve ETAAS^{22,23} gibi birçok teknik kullanılır. Ancak bu teknikler çok pahalıdır ve çoğu laboratuvarında bu analiz cihazları mevcut değildir. Basit, ucuz ve geniş uygulama alanına sahip olan Spektrofotometri diğer tekniklere göre daha çok tercih edilir. Fakat analit için hassas ve seçici değildir. Zenginleştirme ve ayırma yöntemi kullanılarak bu sorun giderilebilir.

Önerilen yöntemde içme sularında eser düzeyde bulunan Al'un tayini için DLLME yöntemi geliştirilmiştir. Al için DLLME yöntemini kullanarak UV-VIS spektrofotometrik tayini için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ligand olarak Alizarin Red S kullanılmıştır. Al un kantitatif tayini için dispersif ve ekstraksiyon çözücülerinin türleri ve hacimleri pH, yüzey aktif madde miktarı ve bozucu etki yapabilecek matris türleri için optimum parametreler elde edilmiştir.

MATERYAL ve METOT

Deneyel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Alüminyumun spektrofotometrik tayini için UV-VIS 1800 Shimadzu marka spektrofotometre kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan çözeltilerin pH ölçümleri için Selecta marka pH metre, tartım işlemleri için Axis marka analitik terazi kullanılmıştır.

Kimyasallar

Bütün deneyel çalışmalarda deiyonize su kullanıldı. Alizarin Red S, diklorometan, dikloroetetan ve setrimonyum bromür Merck firmasından; etanol, metanol, asetonitril ve kloroform Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

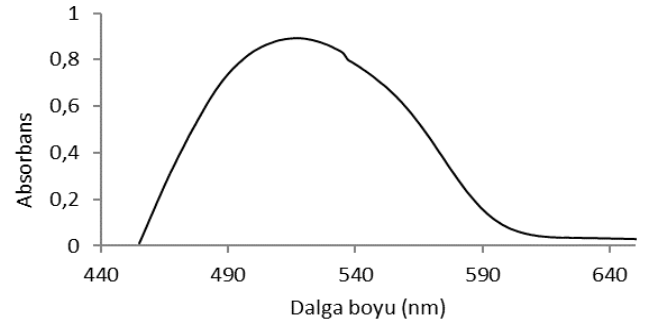
Yöntem

10 mL'de 0.1 ppm Al, % 0.05 lik 0.200 mL Alizarin Red S ve 0,100 mL 1×10^{-3} M setrimonyum bromür (CTAB) içeren model çözeltiler hazırlandı ve bunların pH'ları 6,5 a ayarlanarak organik faz karışımları (2 mL etanol 0.25 mL kloroform) şırıngayla enjekte edildi. Daha sonra 4000 rpm de 5 dakika santrifüj yapıldı. Organik faz şırınga yardımıyla ayrılarak 0,5 mL'ye etanol ile tamamlanarak 505 nm'de köre karşı absorbands sinyalleri ölçüldü. Kloroform içinde Al-Alizarin Red S kompleksinin absorbands spektrumu Şekil 1'de gösterilmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Dispersif Çözücü – Organik Çözücü Türünün Taranması

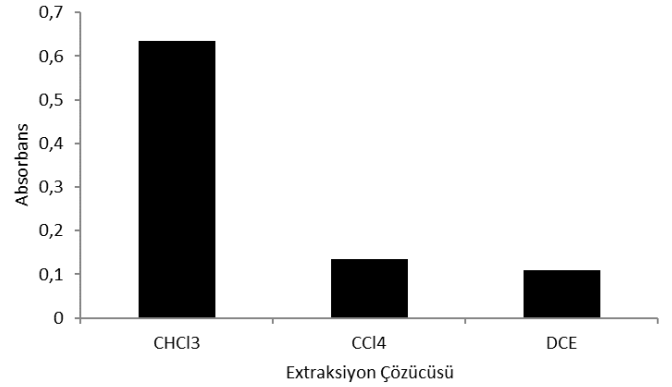
Dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsü türünün absorbands sinyaline olan etkisinin taranması işleminde dispersif çözücü olarak aseton, metanol, etanol, asetonitril ve ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform, karbontetraklorür, dikloroetetan DLLME deney işlemlerinde kullanılmıştır. Daha önce bahsedildiği



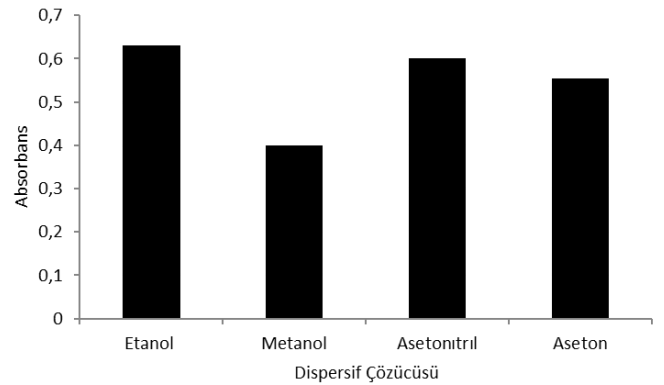
Şekil 1 Kloroform içinde Al-Alizarin Red S kompleksinin absorbands spektrumu (2 ppm Al, pH 6.5)

gibi model çözeltiler hazırlanmış ve bunların pH'ları ayarlanarak organik faz karışımları şırıngayla enjekte edilmiştir. Daha sonra 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj yapıldı. Organik faz şırınga yardımıyla ayrılarak absorbands sinyalleri köre karşı 505 nm'de ölçüldü. Deney sonucunda en yüksek absorbands sinyalinin elde edildiği ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform ve dispersif çözücü olarak da etanol seçilmiştir.

Ekstraksiyon çözücüsünün etkisi Şekil 2'de dispersif çözücüsünün etkisinde Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 2 Ekstraksiyon çözücüsünün etkisi



Şekil 3 Dispersif çözücüsünün etkisi

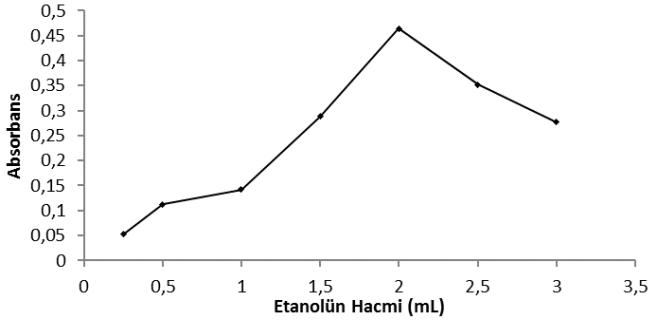
Dispersif Çözücünün Hacminin Etkisi

Dispersif çözücüsünün hacminin Al tayinine etkisinin incelenmesi işleminde etanolün hacmi 0,25 - 3,00 mL olacak şekilde değiştirilmiştir. Diğer deneyel parametreler sabit tutulmuştur. En yüksek absorbands sinyalinin elde edildiği 2 mL, devam eden deneylerde optimum hacim olarak seçildi. Sonuçlar Şekil 4'de gösterilmiştir.

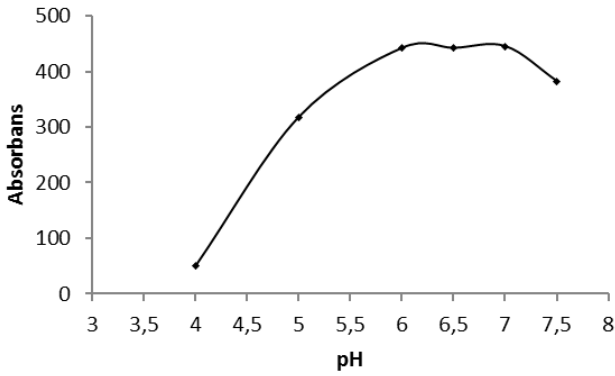
pH

15 mL'lik plastik tüpe 10 mL'de 0.1 mg/L Al ve 0,05 mL % 1'lik Alizarin Red S eklendi. Model çözeltilerin pH'sı tampon çözelti kullanılarak 3,0-7,5 arasında ayarlandıktan sonra 10 mL

ye saf su ile tamamlandı. Sonra etil alkol ve karbontetra klorür karışımı şırıngayla enjekte edildi. Daha sonra 4000 rpm'de 5 dakika santrifüj yapıldı. Dibe çöken organik faz şırınga yardımıyla ayrılarak 505 nm'de köre karşı absorpsiyon sinyalleri ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'de gösterilmiştir. Optimum pH olarak 6,5 olduğu gözlemlenmiştir.



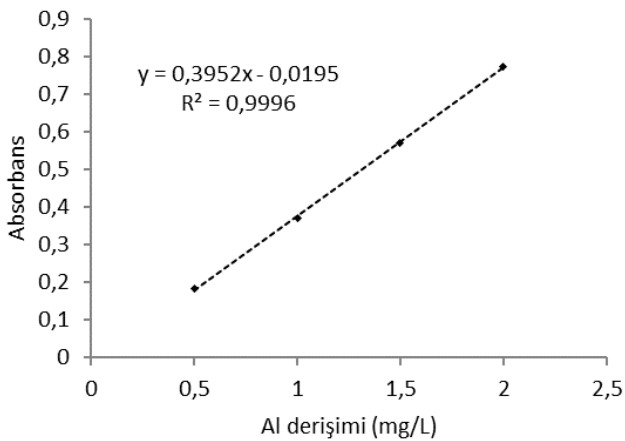
Şekil 4: Dispersif çözünürün hacminin etkisi



Şekil 5: pH etkisi

Kalibrasyon Doğrusu

Optimum koşullarda her bir kalibrasyon çözeltisine geliştirilen DLLME yöntemi uygulanmıştır. Kalibrasyon doğrusu 0,5 ve 5 ppm aralığında lineer olarak elde edilmiştir. Kalibrasyon doğrusu ve denklemi Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6 Al için Kalibrasyon doğrusu

Matriks İyonlarının Etkisi

Al tayinine matriks iyonlarının etkisi pH 6,5'da optimum şartlarda incelendi. Farklı derişimlerde Fe³⁺, Na⁺, K⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺ iyonlarının Al tayini üzerine etkisi araştırıldı. 10 mL, % 0,05'lik 0,200 mL AR ve 0,100 mL 1x10⁻³ M CTAB içeren model çözeltilere ilave edilen analit miktarı sabit tutulurken matriks iyonlarının derişimi değiştirildi. İlave edilen

iyonların derişimleri belirlenirken çeşme suyu içeriği dikkate alındı. Matriks iyonlarının etkisi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 Matriks iyonlarının etkisi

Eklene İyon	Derişim (mg/L)	Maskeleyici Reaktif	% Geri Kazanma
Na ⁺	1000		98
K ⁺	200		99
Co ²⁺	0,2		96
Ni ²⁺	0,2		-
Pb ²⁺	0,1		98
Mn ²⁺	0,1		95
Cd ²⁺	0,2		97
Cl ⁻	1500		98
Cu ²⁺	0,2		-
Zn ²⁺	0,2		-
Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺	0,2	0,1 M EDTA	98
NO ₃ ⁻	100		97
Cr	0,1		98
Fe ³⁺	0,5		-
Fe ³⁺	0,5	1 M 0,2 mL Askorbik Asit	101

Fe³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonları Al tayinine negatif girişim yapmaktadır. Zn²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarını maskelemek için 0,01 M 0,1 mL EDTA, Fe³⁺ iyonunu maskelemek için 1 M 0,2 mL askorbik asit kullanıldığında Al için geri kazanma değeri kantitatif olarak bulunmuştur.

Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Optimize edilen yöntem çeşme suyuna uygulandı. 2 mL çeşme suyunun pH sı 6,5 ayarlandı. Sonra % 0,05'lik 0,200 mL AR ve 0,100 mL 1x10⁻³ M CTAB, 0,100 mL 0,01 M EDTA ve 1 M 0,200 mL Askorbik asit eklendi. Aynı örneğe 1 ve 2 ppm Al³⁺, eklenerek geri kazanım çalışması yapıldı. Sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

İçme Suyunda Al için kabul edilebilir maksimum değerler WHO, EC ve TSE'ye göre 0,2 mg/L'dir. Analiz edilen iki örnekteki Al miktarının WHO, EC ve TSE'de belirlenen limit değerin üstünde olduğu bulunmuştur.

Tablo 2 Çeşme suyunda alüminyum tayini ve elde edilen sonuçlar

	Eklene (mg/L)	Bulunan (mg/L)	% GK
Çeşme Suyu ¹		0,39±0,01	
	1,00	1,34±0,01	95±1
	2,00	2,38±0,04	99±2
Çeşme Suyu ²		0,35±0,02	
Çeşme Suyu ³		0,15±0,05	

Sonuçlar ve Öneriler

Deneysel sonuçlar önerilen dispersif sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile içme sularında Al tayini yapılabileceğini göstermektedir. Metot içme sularında Al seviyelerini belirlemede hızlı, ucuz, düşük reaktif tüketimine sahip ve az atık oluşturması gibi avantajlara sahiptir. Atık su, kan ve idrar gibi farklı örneklerle uygulanması zaman içerisinde başka modifikasyonlarla gerçekleştirilebilir.

Teşekkür

Bu çalışma Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından ECZ 007 numaralı proje ile desteklenmiştir

Kaynaklar

1. Rezaee M, Yamini Y, Faraji M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. *J Chromatogr A*. 2010;1217(16):2342-2357. doi:10.1016/j.chroma.2009.11.088
2. Gouda AA. A new coprecipitation method without carrier element for separation and preconcentration of some metal ions at trace levels in water and food samples. *Talanta*. 2016;146:435-441. doi:10.1016/j.talanta.2015.09.005
3. Lokhande TN, Anuse MA, Chavan MB. Liquid-liquid extraction of palladium(II) with N-n-octylaniline from hydrochloric acid media. *Talanta*. 1998;46(1):163-169. doi:10.1016/S0039-9140(97)00270-1
4. Anthemidis AN, Themelis DG, Stratis JA. Stopped-flow injection liquid-liquid extraction spectrophotometric determination of palladium in airborne particulate matter and automobile catalysts. *Talanta*. 2001;54(1):37-43. doi:10.1016/S0039-9140(00)00620-2
5. Praveen RS, Daniel S, Rao TP, Sampath S, Rao KS. Flow injection on-line solid phase extractive preconcentration of palladium(II) in dust and rock samples using exfoliated graphite packed microcolumns and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2006;70(2):437-443. doi:10.1016/j.talanta.2006.03.001
6. Jamali MR, Assadi Y, Shemirani F, Salavati-Niasari M. Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination. *Talanta*. 2007;71(4):1524-1529. doi:10.1016/j.talanta.2006.07.034
7. Shemirani F, Kozani RR, Jamali MR, Assadi Y, Hosseini MRM. Cloud-point extraction, preconcentration, and spectrophotometric determination of palladium in water samples. *Int J Environ Anal Chem*. 2006;86(14):1105-1112. doi:10.1080/03067310600833427
8. Majidi B, Shemirani F. Solvent-based demulsification dispersive liquid-liquid microextraction of palladium in environmental samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2012;93:245-251. doi:10.1016/j.talanta.2012.02.026
9. Pena-Pereira F, Lavilla I, Bendicho C. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc*. 2009;64(1):1-15. doi:10.1016/j.sab.2008.10.042
10. Methods M. *Sigma* 30, 75-90, 2012. 2012;(318):75-90.
11. Rezaee M, Yamini Y, Moradi M, Saleh A, Faraji M, Naeeni MH. Supercritical fluid extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction as a sensitive and efficient sample preparation method for determination of organic compounds in solid samples. *J Supercrit Fluids*. 2010;55(1):161-168. doi:10.1016/j.supflu.2010.07.008
12. Kocúrová L, Balogh IS, Nagy L, Billes F, Simon A, Andruch V. Application of a bisindocarbocyanine reagent for dispersive liquid-liquid microextraction of silver with subsequent spectrophotometric determination. *Microchem J*. 2011;99(2):514-522. doi:10.1016/j.microc.2011.07.002
13. Khani R, Shemirani F, Majidi B. Combination of dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples. *Desalination*. 2011;266(1-3):238-243. doi:10.1016/j.desal.2010.08.032
14. Asadollahi T, Dadfarnia S, Shabani AMH. Separation/preconcentration and determination of vanadium with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO) and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2010;82(1):208-212. doi:10.1016/j.talanta.2010.04.020
15. Francisco BBA, Caldas LFS, Brum DM, Cassella RJ. Novel spectrophotometric method for the determination of aluminum in soda drinks packed in cans and plastic bottles. *J Hazard Mater*. 2010;181(1-3):485-490. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.039
16. Soni MG, White SM, Flamm WG, Burdock GA. Safety evaluation of dietary aluminum. *Regul Toxicol Pharmacol*. 2001;33(1):66-79. doi:10.1006/rtp.2000.1441
17. Huseyinli AA, Alieva R, Hacıyeva S, Güray T. Spectrophotometric determination of aluminium and indium with 2,2',3,4-tetrahydroxy-3',5'-disulphoazobenzene. *J Hazard Mater*. 2009;163(2-3):1001-1007. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.055
18. Harigaya K, Kuwahara Y, Nishi H. Determination of aluminum in large volume parenteral drug products used in total parenteral nutrition therapy by ICP-MS with a dynamic reaction cell. *Chem Pharm Bull*. 2008;56(4):475-479. doi:10.1248/cpb.56.475
19. Nookabkaew S, Rangkadilok N, Satayavivad J. Determination of trace elements in herbal tea products and their infusions consumed in Thailand. *J Agric Food Chem*. 2006;54(18):6939-6944. doi:10.1021/jf060571w
20. Bocca B, Alimonti A, Petrucci F, et al. Quantification of trace elements by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry in urine, serum, blood and cerebrospinal fluid of patients with Parkinson's disease. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc*. 2004;59(4):559-566. doi:10.1016/j.sab.2004.02.007
21. Froes RES, Borges Neto W, Naveira RLP, Silva NC, Nascentes CC, da Silva JBB. Exploratory analysis and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) applied in the determination of metals in soft drinks. *Microchem J*. 2009;92(1):68-72. doi:10.1016/j.microc.2008.12.008
22. Kruger PC, Parsons PJ. Determination of serum aluminum by electrothermal atomic absorption spectrometry: A comparison between Zeeman and continuum background correction systems. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc*. 2007;62(3 SPEC. ISS.):288-296. doi:10.1016/j.sab.2006.12.005

23. Jalbani N, Kazi TG, Arain BM, Jamali MK, Afridi HI, Sarfraz RA. Application of factorial design in optimization of ultrasonic-assisted extraction of aluminum in juices and soft drinks. *Talanta*. 2006;70(2):307-314. doi:10.1016/j.talanta.2006.02.045